

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-179675

(43)公開日 平成7年(1995)7月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/00	L DD			
C 08 K 3/00	K DY			
C 08 L 23/08	L CG			
23/26	L DA			
	L DP			

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平5-345878	(71)出願人	000231682 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
(22)出願日	平成5年(1993)12月24日	(72)発明者	川端 秀雄 神奈川県横浜市港南区大久保3-35-2
		(72)発明者	金子 智 神奈川県横浜市緑区荏子田2-25-9
		(74)代理人	弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】 架橋性高難燃組成物

(57)【要約】

【目的】 機械的強度、可撓性、加工性等を保持し、高度の難燃性を有するとともに、かつ架橋率が高く、フィルム、シート、容器、電線、ケーブル、射出製品等の成形用途などに利用できる架橋性高難燃組成物を開発する。

【構成】 (I) A) ポリオレフィン系樹脂またはゴム、B) アイオノマー樹脂、C) 炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体を特定割合で含む重合体成分 (I) 100重量部、(II) D) 特定の官能基(略す)を含有する重合体成分 (II) 0.1重量部以上、(III) 難燃剤5~200重量部、(IV) 所望により赤リン0~20重量部を含む組成物であって、重合体成分 (I)+(II) 中に、該官能基を特定量有する架橋性高難燃組成物により目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

(I) A) ポリオレフィン系樹脂またはゴム 5~90重量%
 B) アイオノマー樹脂 5~90重量%
 C) 炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体 5~90重量%

但し、A+B+C=100重量%

からなる重合体成分(I) 100重量部、

(II) D) 下記a~gから選択された少なくとも1種の官能基を含有するポリオレフィン系樹脂またはゴムを含む重合体成分(II) 0.1重量部以上、

(III) 難燃剤 5~200重量部、

(IV) 所望により赤リン 0~20重量部を含む組成物であって、重合体成分(I)+(II)中に、該官能基を、全重合体成分1g当たり 10^{-8} ~ 10^{-3} g当量を有していることを特徴とする架橋性高難燃組成物。

官能基：

- a : カルボン酸基または酸無水基、
- b : エポキシ基、
- c : ヒドロキシル基、
- d : アミノ基、
- e : アルケニル環状イミノエーテル基、
- f : シラン基、
- g : チタネート基

【請求項2】 A成分が高圧ラジカル重合によるエチレン(共)重合体であることを特徴とする請求項1記載の架橋性高難燃組成物。

【請求項3】 A成分が結晶性ポリオレフィンであることを特徴とする請求項1記載の架橋性高難燃組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は架橋性高難燃組成物に関するものであり、さらに詳しくはポリオレフィン系樹脂またはゴム、アイオノマー樹脂、架橋性の炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体(以下エチレン共重合体と略す)、特定の官能基を導入した重合体成分および難燃剤、赤リンを基本とする架橋性高難燃組成物であって、可撓性、機械的特性、耐薬品性を保持するとともに、耐摩耗性および耐熱性に優れる成形品を提供し得る架橋性高難燃組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレン系樹脂は物理的性質及び化学的性質にすぐれるところから、押出成形、射出成形等の種々の成形法でフィルム、シート、パイプ、容器、電線、ケーブル等に成形され、家庭用、工業用として多くの用途に用いられる最も需要の多い汎用樹脂である。上記ポリエチレン系樹脂は、易燃性であるため、これを難燃化するための方法が従来から種々提案されている。そ

(I) A) ポリオレフィン系樹脂またはゴム
 B) アイオノマー樹脂
 C) 炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体

5~90重量%

5~90重量%

5~90重量%

但し、A+B+C=100重量%

50からなる重合体成分(I) 100重量部、

* * 【請求項1】

※の最も一般的な方法としては、該ポリエチレン系樹脂にハロゲンまたはリン系等の有機系難燃剤を添加することにより難燃化する方法である。

【0003】 また他の方法としては、燃焼時に有害ガスの発生がなく、低煙性で、無公害型の難燃剤として水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機金属化合物の水和物が有効であることはよく知られている(特開平2-53845号公報、特開平2-145632号公報)。しかるに、無機系難燃剤を使用した難燃性組成物においては、その難燃性を高めるためには無機系難燃剤を高充填する必要がある。しかし、充填量を高めると機械的強度や可撓性、加工性が低下するばかりでなく、耐摩耗性を著しく損なうという欠点を生じるので、製造時、配線・組み立て時、搬送時あるいは通常の使用時に、高温の苛酷な条件下で振動、摩擦などにより外傷を受け易く、しかも難燃性とともに耐摩耗性が要求されるような電線・ケーブルなどの電気絶縁材料、保護管、ジョイントカバーなどの電気材料、シート、床材などの内装材、キャビネット、ボックスなどの成形品に対しては適用できないという問題がある。これらの問題を解決するために、架橋助剤の存在下で架橋する技術(特開昭62-252442号公報、特開昭62-275139号公報)、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体で変成されたエチレン-α-オレフィン共重合体を用いる方法(特開昭62-10149号公報)、ポリオレフィン系樹脂に分子内にカルボキシル基またはカルボン酸塩を含むエチレン系樹脂と、分子内にマレイン酸または無水マレイン酸を付加した熱可塑性エラストマーを混合した混合物をベースポリマーとする方法(特開平2-53845号公報)などが開示されている。しかし、いずれもまだ耐摩耗性、耐熱性が不十分であるなどの問題点を有している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の要求を満足する、機械的強度、可撓性、加工性、難燃性を保持し、かつ耐熱性、耐摩耗性にすぐれた成形品を提供できる架橋性高難燃組成物を提供するものであり、この組成物は、フィルム、シート、容器、電線、ケーブル、パッキング、シール剤、ホース類、射出製品等の成形用途として利用されるものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の請求項1は、

(I) A) ポリオレフィン系樹脂またはゴム

5~90重量%

B) アイオノマー樹脂

5~90重量%

C) 炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体

5~90重量%

50からなる重合体成分(I) 100重量部、

(I I) D) 下記a～gから選択された少なくとも1種の官能基を含有するポリオレフィン系樹脂またはゴムを含む重合体成分 (I I) 0. 1重量部以上、

(I I I) 難燃剤 5～200重量部、

(I V) 所望により赤リン 0～20重量部を含む組成物であって、重合体成分 (I) + (I I) 中に、該官能基を、全重合体成分 1 g当たり $10^{-8} \sim 10^{-3}$ g当量を有していることを特徴とする架橋性高難燃組成物である。

官能基：

a : カルボン酸基または酸無水基、

b : エポキシ基、

c : ヒドロキシル基、

d : アミノ基、

e : アルケニル環状イミノエーテル基、

f : シラン基、

g : チタネート基

本発明の請求項2は、A成分が高圧ラジカル重合によるエチレン(共)重合体であることを特徴とする請求項1記載の架橋性高難燃組成物である。本発明の請求項3は、A成分が結晶性ポリオレフィンであることを特徴とする請求項1記載の架橋性高難燃組成物である。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明におけるA)成分のポリオレフィン系樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテンー1、4-メチルベンテンー1、ヘキセナー1、オクテナー1等のα・オレフィンの単独重合体またはそれらの相互共重合体等であり、具体的には、高・中・低密度・超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1等の単独重合体、エチレンとプロピレン、ブテンー1等との共重合体、プロピレンとエチレン、ブテンー1等の他のα・オレフィンとの共重合体などの結晶性ポリオレフィン、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはそのアルキルエステル共重合体等が挙げられる。

【0007】更に具体的には、低密度ポリエチレン(LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、高圧ラジカル重合によるエチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体等のエチレン共重合体などを挙げることができ、これら单独又は二種類以上を混合して使用してもよい。

【0008】該高密度ポリエチレンとは、密度 $0.94 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ の、中、低圧法ポリエチレンであり、MFRが $0.1 \sim 20 \text{ g}/10\text{min}$ で好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g}/10\text{min}$ の範囲から選択するといい。MFRが $0.1 \text{ g}/10\text{min}$ 未満では、加工性が低

下し、 $20 \text{ g}/10\text{min}$ 以上では、耐摩耗性が不十分となる。

【0009】該ポリプロピレンとは、プロピレンの単独重合体、プロピレンを主成分とする他のα-オレフィンとのブロック共重合体あるいはランダム共重合体などの公知のポリプロピレン(共)重合体を使用することができる。該ポリプロピレンのメルトフローレート(以下MFRと略す) $0.5 \sim 20 \text{ g}/10\text{min}$ 、好ましくは $1 \sim 18 \text{ g}/10\text{min}$ の範囲から選択するのがよい。

【0010】本発明のエチレン-ビニルエステル共重合体は、高圧ラジカル重合法で製造されるエチレンを主成分とするプロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどのビニルエステル単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、エチレン-酢酸ビニル共重合体(以下、EVAと略す)を挙げることができる。

【0011】本発明のエチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸および/またはそのアルキルエステル共重合体としては、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン- α 、 β -不飽和カルボン酸- α 、 β -不飽和カルボン酸エステル共重合体、およびそれらのアミド、イミド等が挙げられるが、好ましくは高圧ラジカル重合法で製造されるエチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エチル共重合体などが挙げられ、特にエチレン-アクリル酸エチル共重合体(以下、EEAと略す)が挙げられる。

【0012】EVAとしては、エチレン $50 \sim 99.5$ 重量%、酢酸ビニル $0.5 \sim 50$ 重量%、その他の共重合可能な単量体 $0 \sim 49.5$ 重量%からなる共重合体が好ましい。EEAとしては、エチレン $50 \sim 99.5$ 重量%、アクリル酸エチルエステル $0.5 \sim 50$ 重量%、その他の共重合可能な単量体 $0 \sim 49.5$ 重量%からなる共重合体が好ましい。該EVAや該EEAのメルトフローレート(MFR)は、 $0.1 \sim 50 \text{ g}/10\text{min}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20 \text{ g}/10\text{min}$ の範囲から選択することが望ましい。該MFRが $0.1 \text{ g}/10\text{min}$ 未満では、樹脂組成物の流動性が悪くなり、 $50 \text{ g}/10\text{min}$ 以上では、引張強度などの低下が起こり望ましくない。また、該EVAや該EEAのVA含有量またはEA含有量は $0.5 \sim 50$ 重量%、好ましくは $5 \sim 30$ 重量%のものが物理的、経済的な理由から選択される。

【0013】本発明におけるA)成分のゴムとは、熱可塑性エチレンプロピレン系ゴム、熱可塑性ブタジエン系ゴム、熱可塑性イソブレン系ゴム、天然ゴム、ニトリルゴム、イソブチレンゴムなどが挙げられ、これらは単独でも混合物でもよい。

【0014】上記熱可塑性エチレンプロピレン系ゴムとは、エチレンおよびプロピレ

ンを主成分とするランダム共重合体（EPM）、および第3成分としてジエンモノマー（ジシクロペニタジエン、エチリデンノルボルネン等）を加えたものを主成分とするランダム共重合体（EPDM）を指す。

【0015】上記熱可塑性ブタジエン系ゴムとは、ブタジエンを構成要素とする共重合体をいい、スチレンーブタジエンプロック共重合体（SBS）およびその水添または部分水添誘導体であるスチレンーブタジエンーエチレン共重合体（SBEs）、1, 2-ポリブタジエン（1, 2-PB）、無水マレイン酸ーブタジエンースチレン共重合体、コアシェル構造を有する変性ブタジエンゴム等が例示される。

【0016】上記熱可塑性イソブレンゴムとは、イソブレンを構成要素とする共重合体をいい、スチレンーイソブレンプロック共重合体（SIS）およびその水添または部分水添誘導体であるスチレンーイソブレンーエチレン共重合体（SIES）、コアシェル構造を有する変性イソブレンゴム等が例示される。

【0017】本発明における（B）成分とは、オレフィン系アイオノマー樹脂であり、オレフィン・ α 、 β -不飽和カルボン酸共重合体（1）をベース樹脂とし、そのカルボキシル基の全部又は一部、通常は5～100%を金属イオンにより中和したアイオノマー樹脂である。オレフィン系アイオノマー樹脂の中でも、特にエチレン系アイオノマー樹脂が好ましい。

【0018】共重合体（1）におけるオレフィン単位の占める割合は、通常約75～99.5モル%、好ましくは88～98モル%であり、 α 、 β -不飽和カルボン酸単位の占める割合は、通常0.5～15モル%、好ましくは1～6モル%である。

【0019】また上記（1）の共重合体を中和してオレフィン系アイオノマー樹脂（B）とする場合は共重合体中のカルボン酸基のうち、金属イオンにより中和されるカルボン酸基の割合（中和度）は通常5～100%であるが、とくに機械的特性などの優れた組成物を得るために、中和度が15ないし100%、とくに40%以上のものを用いるのが好ましい。

【0020】上記共重合体を構成するオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチルベンゼン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセングなどの α -オレフィンを挙げることができるが、この中でも特にエチレンおよびプロピレンが好ましい。上記共重合体を構成する α 、 β -不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイイン酸、フマリル酸、無水マレイン酸など炭素数3～8の α 、 β -不飽和カルボン酸が用いられ、この中でも特にアクリル酸およびメタクリル酸が好ましい。

【0021】またこの共重合体はオレフィン、 α 、 β -不飽和カルボン酸の他に第3成分として α 、 β -不飽和カルボン酸のエステルまたはビニルエステルを含有する

3元共重合体であってもよい。第3成分となる α 、 β -不飽和カルボン酸のエステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸ブチル、フマル酸ジメチルなどの炭素数4～8の α 、 β -不飽和カルボン酸エステルが好適に用いられ、特にアクリル酸やメタクリル酸のエステルが好ましい。第3成分となるビニルエステルとしては、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カプロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニルなどの前記のビニルエステルを挙げができる。共重合体中の α 、 β -不飽和カルボン酸エステル単位またはビニルエステル単位の占める割合は、通常0～10モル%、好ましくは0～6モル%である。

【0022】また、上記エチレン共重合体のカルボン酸基を中和する金属イオンとしては、1～3価の原子価を有する金属イオン、とくに元素周期律表におけるI、II、III、IVA及びVIA族の1～3価の原子価を有する金属イオンであり、具体的には、Na⁺、K⁺、Li⁺、Cs⁺、Ag⁺、Hg⁺、Cu⁺、Be⁺⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Sr⁺⁺、Ba⁺⁺、Cu⁺⁺、Cd⁺⁺、Hg⁺⁺、Sn⁺⁺、Pb⁺⁺、Fe⁺⁺、Co⁺⁺、Ni⁺⁺、Zn⁺⁺、Al⁺⁺⁺、Sc⁺⁺⁺、Fe⁺⁺⁺、Y⁺⁺⁺などが挙げられる。これらの金属イオンは2種以上の混合成分であっても差し支えないし、アンモニウムイオンとの混合成分であっても差し支えない。これらの金属イオンの中では特にZn⁺⁺、Na⁺が好ましい。

【0023】本発明で使用するオレフィン系アイオノマー樹脂（B）のASTM D 1238に準じて測定したメルトフローレート（190℃）は、通常、0.1～1000dg/分、好ましくは0.1～30dg/分、とくに好ましくは0.1～10dg/分の範囲にある。

【0024】本発明で使用するオレフィン系アイオノマー樹脂（B）は耐熱性などの改良を目的としてジアミン、ポリアミドオリゴマ、エポキシ基含有オレフィン重合体などで変性したものを用いてもよい。

【0025】本発明におけるC)成分の炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体とは、エチレンと、炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する単量体および所望により、他の不飽和単量体からなる共重合体あるいは、エチレン単独重合体、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、エチレン-プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン-プロピレンジエン共重合体ゴム（EPDM）、エチレンと他の α -オレフィンとの共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸またはそのアルキルエステル共重合体等のエチレン重合体に炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する単量体を付加重合したものを包含するものである。

【0026】上記炭素-炭素不飽和結合を2個以上有す

る単量体とは、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ビニル、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、1,5-ヘキサジエン-3-イン、ヘキサトリエン、ジビニルエーテル、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等に代表される多官能性メタクリレートモノマー類、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ビニルブチラート等に代表される多官能性ビニルモノマー類、フタル酸アリル、2,6-ジアクリルフェノール、ジアリカルビノールなどのジアリル化合物など、その他アリルスチレン、ジビニルスチレン、5-ビニル-2-ノルボルネン(VBH)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(EBH)、ビニルシクロヘキセン(VCH)、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0027】上記エチレンおよび炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する単量体と共に重合可能な他の不飽和単量体とは、プロピレン、1-ブテン等の α -オレフィン、スチレンまたのその誘導体、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン類、(メタ)アクリル酸の-メチル、-エチル、-ブロピル、-イソビロビル、-n-ブチル、-シクロヘキシル、-ラウリル、-ステアリル等のアルキルエステル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸ジメチルエステル、マレイン酸モノエチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の不飽和カルボン酸エステル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、カブリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酸ビニル等のビニルエステル等を挙げることができる。これらの中でも特に好ましいものとして(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ビニルエステルを挙げができる。より具体的にはアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルを挙げができる。

【0028】上記C)成分の炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体の具体例としては、エチレン-(メタ)アクリル酸アリル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸アリル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸アリル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸アリル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸ビニル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。これら共重合体は、高圧ラジカル重合法で製造されるものが好ましいが特にそれに限定されない。

【0029】本発明のC)成分の該エチレン共重合体としては、エチレン70~99.99重量%と、炭素-炭

素不飽和結合を2個以上有する単量体0.01~30重量%、他の不飽和単量体0~29.99重量%からなる共重合体が好ましい。炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する単量体が0.01未満であると電離性放射線照射等による架橋度が低く、30重量%を超えると加工工程において熱架橋によるゲルが発生するなどの弊害が生ずる虞がある。また他の不飽和単量体の種類、量は、共重合体の可撓性等の他の特性を付与するために適宜選択される。

【0030】本発明におけるD)成分とは、a:カルボン酸基または酸無水基、b:エポキシ基、c:ヒドロキシル基、d:アミノ基、e:アルケニル環状イミノエーテル基、f:シラン基、g:チタネート基から選択される官能基を含有するポリオレフィン系樹脂またはゴムであり、ランダム共重合体、グラフト共重合体等を包含する。

【0031】上記官能基aのカルボン酸基、または酸無水基を導入する化合物としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の α , β -不飽和ジカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フラン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ベンテン酸等の不飽和モノカルボン酸、あるいはこれら α , β -不飽和ジカルボン酸または無水物等が挙げられる。

【0032】b:エポキシ基を導入する化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステルおよび α -クロロアリル、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸等のグリシジルエステル類またはビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジルオキシエチルビニルエーテル、スチレン-p-グリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類、p-グリシジルスチレンなどが挙げられるが、特に好ましいものとしてはメタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテルを挙げができる。

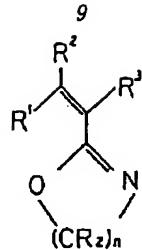
【0033】c:ヒドロキシル基を導入する化合物としては、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0034】d:アミノ基を導入する化合物としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の3級アミノ基が挙げられる。

【0035】e:アルケニル環状イミノエーテル基を導入する化合物としては、以下の構造式(化1)で表されるものである。

【0036】

【化1】



【0037】ここでnは1、2及び3であり、好ましくは2及び3、より好ましくは2である。またR¹、R²、R³、RはそれぞれC1～C12の不活性なアルキル基及び／または水素を示し、アルキル基にはそれぞれ不活性な置換基があつてもよい。ここでいう不活性とはグラフト反応やその生成物の機能に悪影響を及ぼさないことを意味する。またRはすべて同一である必要はない。好ましくはR¹=R²=H、R³=HあるいはMe、R=Hすなわち、2-ビニル及び／または2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル及び／または2-イソプロペニル-5、6-ジヒドロ-4H-1、3-オキサジンである。これらは単独でも混合物でもよい。この中でも特に2-ビニル及び／または2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。

【0038】f：シラン基を導入する化合物としては、ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリアセチルシラン、ビニルトリクロロシランなどが挙げられる。

【0039】g：チタネート基を導入する化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テラ-n-ブチルチタネート、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタネート、チタンラクテートアンモニウムなどが挙げられる。

【0040】本発明の組成物に上記a～gから選択される該官能基を導入する具体的な方法としては、①該官能基をポリオレフィン系樹脂またはゴムにグラフトした変性ポリオレフィン系樹脂またはゴムとして導入する方法、②エチレンと該官能基含有化合物とのランダム共重合体として導入する方法、③上記A)成分、B)成分、C)成分、D)成分と該官能基含有化合物とを有機過酸化物などの存在下で押出機で付加反応させて導入する方法などが挙げられる。

【0041】付加変性に供されるポリオレフィン系樹脂またはゴムとしては、特に限定されるものではなく、高、中、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、EPR、EPDM、EV A、EEAなどのエチレン単独重合体および共重合体、あるいはプロピレンの単独重合体、他のα-オレフィンとの共重合体等が挙げられ、特に密度0.91～0.97 g/cm³のエチレン-α-オレフィン共重合体が好ましく使用される。これら官能基を有するポリオレフィン系樹脂の中でも特に無水マレイン酸変性ポリエチレンが最も好ましい。

【0042】本発明の組成物は、A)成分、B)成分、C)成分を必須成分とする重合体成分(I)100重量部と、D)成分として上記a～gから選択された少なくとも1種の官能基を含有するポリオレフィン系樹脂またはゴムを含む重合体成分(I I)0.1重量部以上、および(I I I)成分の難燃剤が5～200重量部、所望により(I V)成分の赤リン0～20重量部とからなり、かつ重合体成分(I)+(I I)中に、該官能基が、全重合体成分1g当たり10⁻⁸～10⁻³g当量の範囲にあることが肝要である。

【0043】上記重合体成分(I)中のA)成分、B)成分、C)成分の配合割合は、A)成分が5～90重量%、B)成分が5～90重量%、C)成分が5～90重量%（但し、A+B+C=100重量%）の範囲で選択される。上記A)成分中で高圧ラジカル重合によるエチレン(共)重合体は好ましく使用することができる。高圧ラジカル重合によるエチレン(共)重合体の中でもEEAやEVAなどが好ましい。何故ならば、EEAやEVAなどは柔軟性に富むので(I I I)成分の無機系難燃剤を選択した場合にも高配合量で充填でき、かつ電線・ケーブルなどの可撓性を維持できるので難燃性を一層向上できる。

A)成分がEEA、EVAなどのエチレン(共)重合体である場合は、A)成分の配合量が5重量%未満では、機械的強度が向上せず、伸びが不十分となる。また、90重量%を超える場合においては架橋性、耐摩耗性、加熱変形率が低下する畏れを生じる。

【0044】上記A)成分中で結晶性ポリオレフィンも好ましく使用することができる。A)成分としてHDPE、PPなどの結晶性ポリオレフィンを選択するのは、例えば本発明の架橋性高難燃組成物を自動車のハーネスケーブルなどに用いる場合に要求される耐熱性(加熱変形率)や耐摩耗性などの性能の向上を目的とする場合である。この場合、A)成分の結晶性ポリオレフィンの配合量が5重量%未満では、耐熱性(加熱変形率)や耐摩耗性が向上しない。また、90重量%を超える場合においては架橋性が悪く、ゲル分率が低下する畏れを生じる。B)成分が5重量%未満では、高難燃性が達成できない。また、90重量%を超える場合においては機械的強度が向上せず、伸びが不十分となり、架橋性、加熱変形率が低下する畏れを生じる。C)成分が5重量%未満では、架橋性の向上が達成できず、加熱変形率が低下する。また、90重量%を超える場合においては剛くなり過ぎて可撓性がなくなる。

【0045】上記付加変性した変性重合体(D)の官能基の付加量は、変性重合体1gに対して10⁻⁸～10⁻⁴g当量であり、変性重合体を製造する立場からは10⁻⁷～10⁻⁴g当量の範囲が好ましい。また、エチレンまたはオレフィンとのランダム共重合体(D)の場合においては、製造上ランダム共重合体1gに対して10⁻⁶～3

11

$\times 10^{-3}$ g 当量、好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-4}$ g 当量の範囲である。本発明において、全重合体量 1 g 当たり含有される官能基の 1 g 当量は、官能基を導入する化合物の 1 モルを意味する。

【0046】本発明の付加変性した変性重合体 (D) の製造方法としては、ラジカル開始剤の存在下、または不存在下で前記官能基を有する化合物の少なくとも 1 種を溶融法または溶液法で、付加変性させることにより得られる。これらの中では溶融法が好ましい。該ラジカル開始剤としては、有機過酸化物、ジヒドロ芳香族化合物、ジクミル化合物等の架橋剤が挙げられる。また、ポリブロビレン等のような過酸化物分解型ポリマー等の場合には、過酸化物によりポリマー鎖が切断されるので、ラジカル開始剤としては比較的穏やかなジクミル化合物、ジヒドロ芳香族化合物等を用いることが望ましい。

【0047】該有機過酸化物としては、例えば、ヒドロバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、t-ブチルクミルバーオキサイド、ジアルキル(アリル)バーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロバーオキサイド、ジブロピオニルバーオキサイド、ジオクタノイルバーオキサイド、ベンゾイルバーオキサイド、バーオキシ琥珀酸、バーオキシケタール、2, 5-ジメチル-2, 5ジ(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、t-ブチルオキシアセテート、t-ブチルバーオキシソブチレート等が好適に用いられる。

【0048】ジヒドロ芳香族化合物としては、ジヒドロキノリンまたはその誘導体、ジヒドロフラン、1, 2-ジヒドロベンゼン、1, 2-ジヒドロナフタレン、9, 10-ジヒドロフェナントレン等が挙げられる。

【0049】ジクミル化合物の具体的例としては、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ(p-メチルフェニル)ブタン、2, 3-ジエチル-2, 3-ジ(p-ブロモフェニル)ブタン等が例示され、特に 2, 3-ジエチル-2, 3-ジフェニルブタンが好ましく用いられる。

【0050】本発明の重合体成分 (I) + (II) 中の該官能基は $10^{-8} \sim 10^{-3}$ g 当量の範囲になるように調整される。変性重合体を用いる場合には該官能基が 10^{-8} g 当量未満では、またエチレンと官能基含有化合物とのランダム共重合体を用いる場合には該官能基が 10^{-6} g 当量未満では、重合体成分と (III) 成分の難燃剤とのカップリング効果が不十分となり、機械的強度が劣る。また、官能基の含有量が 10^{-3} g 当量以上では、樹脂組成物の機械的強度や耐摩耗性が低下するおそれがある。また、組成物が燃焼した場合においてのチャ一(炭化層)の形成が損なわれ、耐ドリップ性も低下するおそれがある。

【0051】本発明の (III) 成分である難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、無機系難燃剤

10

20

30

40

50

などの添加型難燃剤を用いることができる。ハロゲン系難燃剤としては、テトラブロモビスフェノール A (TB-A)、ヘキサブロモベンゼン、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモエタン (TBE)、テトラブロモブタン (TBB)、ヘキサブロムシクロデカン (HBC-D) などの臭素系および塩素化パラフィン、塩素化ポリフェニル、塩化ジフェニル、パークロロペンタシクロデカン、塩素化ナフタレンなどの塩素系が挙げられ、三酸化アンチモンなどと併用することにより、より効果を發揮する。

【0052】また、リン系難燃剤としては、トリクロジルフォスフェート、トリ(β-クロロエチル)ホスフェート、トリ(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリ(ジブロモプロピル)ホスフェート、2, 3-ジブロモブロブリ-2, 3-クロロブロブリホスフェートなどのリン酸エステルもしくはハロゲン化リン酸エステルなどが主に挙げられる。

【0053】無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイド、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化スズの水和物、硼砂などの無機金属化合物の水和物、硼酸亜鉛、メタ硼酸亜鉛、メタ硼酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウムカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、赤リンなどが挙げられる。これらは 1 種または 2 種以上併用してもよい。これらの中でも特に水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイド、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属化合物の水和物、とりわけ水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムが難燃効果がよく、経済的に有利である。またこれら無機系難燃剤の粒径は、種類によって異なるが上記水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどにおいては、平均粒径が $20 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0054】難燃剤としてハロゲン系難燃剤やリン系難燃剤を選択した場合には、重合体成分 (I) 100 重量部、重合体成分 (II) 0.1 重量部以上に対して、これらの難燃剤が 5 ~ 50 重量部、好ましくは 6 ~ 40 重量部である。これらの難燃剤の配合量が、5 重量部未満では、高度の難燃化が難しく、一方 50 重量部を越える量を配合しても難燃化はあまり改良されず、不経済となる。一方、難燃剤として無機系難燃剤を選択した場合には、重合体成分 (I) 100 重量部、重合体成分 (I) 0.1 重量部以上に対して、無機系難燃剤が 30 ~ 200 重量部、好ましくは 40 ~ 150 重量部である。無機系難燃剤の配合量が、30 重量部未満では、無機系難燃剤単独では充分な難燃化が難しいので有機系難燃剤の併用が必要となる。一方 200 重量部を越える量を配

合した場合には、耐摩耗性が劣り、耐衝撃強度の低下などの機械的強度の低下、可撓性がなくなり、かつ低温特性が劣る。難燃剤として無機系難燃剤を選択した時は、燃焼した時にハロゲンガスなどの有毒ガスの発生がなくなるという利点がある。

【0055】本発明においては所望により、さらに赤リン(IV)を配合することにより、さらに高度の難燃性を有する高難燃組成物を提供することができる。本発明の(IV)成分である赤リンとしては、好ましくは有機および/または無機化合物で被覆された赤リンを使用することが望ましい。

【0056】有機および/または無機化合物で被覆された赤リンとは、赤リンの粒子表面をエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂等の熱硬化性樹脂で被覆したもの、水酸化アルミニウム、亜鉛、マグネシウム等で被覆し、さらに該熱硬化性樹脂を被覆したもの、金属リン化物にした後に熱硬化樹脂で被覆したもの、チタン、コバルト、ジルコニウム等の金属複合水和酸化物で被覆したもの等の改質赤リンが挙げられる。

【0057】赤リンは平均粒径が5~30μmで、かつ粒径が1μm以下および100μm以上のものの含有率が5重量%以下であるものが好ましく、赤リンの粒子表面への沈積被覆量が、チタンーコバルト系などの複合水和酸化物の場合は赤リン粒子に対し、全重量当たりTi+Coなどの金属成分として0.5~1.5重量%、同様に有機樹脂については全重量当たり、0.1~2.0重量%が好ましい。

【0058】これらの改質赤リンは耐熱安定性、耐加水分解性に優れており、水分の存在下あるいは高温下での加水分解反応がほぼ完全に抑えられるので、有臭有毒なホスフィンガスが発生しない。上記の赤リン(IV)の配合量は重合体成分(I)100重量部、重合体成分(II)0.1重量部以上、(III)成分の難燃剤5~200重量部に対して、0~20重量部、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.2~1.5重量部の範囲である。該赤リンを配合しないとより高度の難燃性が得られず、配合量が0.1重量部未満では添加効果が小さく、20重量部を超える量を配合しても難燃効果がそれ以上は改良されず、物性的にも経済的にも好ましくない。

【0059】また本発明では、上記組成物と無機充填剤を併用することにより、難燃剤の配合量を減少させることもできるし、他の特性を付与させることもできる。上記無機充填剤としては、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラック、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレーク、黒鉛、シリカパルーン、金属バ

ルーン、ガラスパルーン、軽石、ガラス繊維、炭素繊維、ウイスカ、金属繊維、グラファイト繊維、シリコンカーバイト繊維、アスペスト、ウォラストナイト等が挙げられる。これらの配合剤は本発明の組成物100重量部に対して100重量部程度まで適用される。上記配合量が100重量部を越えると成形品の衝撃強度等の機械的特性が低下するので好ましくない。

【0060】本発明においては、難燃剤もしくは無機充填剤などを使用する場合においては、該難燃剤または充填剤の表面を、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸などの脂肪酸またはその金属塩、パラフィン、ワックス、ポリエチレンワックス、またはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネートなどで被覆するなどの表面処理を施すことが好ましい。

【0061】本発明の組成物の物性を損なわない範囲で、①鉱油、ワックス、パラフィン類、②高級脂肪酸およびそのエステル、アミドもしくは金属塩、③シリコーン、④多価アルコールの部分的脂肪酸エステルまたは脂肪酸アルコール、脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキルフェノールもしくはアルキルナフトールアルキレンオキサイド付加物等の傷つき白化防止剤を添加してよい。

【0062】本発明の組成物を、架橋する方法としては特に限定されるものではなく、有機過酸化物を用いる架橋方法、電子線、β線、γ線などの高エネルギーの放射線を照射する方法、シラン化合物を用いる水架橋方法などいずれでもよい。架橋後の難燃性組成物のゲル分率は50%以上であることが望ましい。50%以下であると耐熱性、難燃性などの改良効果が不十分となる。ゲル分率は大きいほど耐摩耗性、耐熱性、難燃性などの改良効果が大きいので好ましい。本発明に用いる架橋剤としては、前記の有機過酸化物等の遊離基的機構による架橋剤、ジクミル化合物、硫黄あるいは硫黄化合物等の天然および合成ゴムの架橋剤、シラン化合物、ジヒドロ化合物等を用いることができる。

【0063】これ等の架橋剤の添加量はゲル分率が50%以上となるように決められる。一般的には、組成物100重量部に対して、0.01~1.0重量部、好ましくは0.05~5重量部の範囲で使用される。

【0064】本発明の架橋性難燃組成物を製造する方法は特に限定されるものではなく、公知の方法で製造することができる。例えば、A) 成分のポリオレフィン系樹脂またはゴム、B) 成分のアイオノマー樹脂、C) 成分の炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体とから成る重合体成分(I)、該官能基を含有する重合体成分(II)と、(III)成分の難燃剤、所望により(IV)成分の赤リン、および必要に応じて架橋剤や架橋助剤、無機充填剤、添加剤等を配合し、これらを通常のタンブラー等でドライブレンドしたり、あるいはパンパリー-ミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール、等の通常の混練機で溶融混練して均一に分

15

散して樹脂組成物の混合物あるいはそれらからなる成形物を製造し、次いで加熱して架橋したり、温水中で水架橋したり、あるいは電子線や高エネルギー放射線を照射して架橋してもよい。通常の混練機で溶融混練して、均一に分散して樹脂組成物の混合物あるいはそれらからなる成形物を製造すると同時に架橋物が得られるようにしてもよい。ポリプロピレン等のような過酸化物分解型ポリマーを重合体成分(I)や(II)として用いる場合は、前記のように過酸化物によりポリマー鎖が切断されるので、ラジカル開始剤としてジクミル化合物やジヒドロ芳香族化合物等を用いることが望ましい。

【0065】

【作用】本発明の組成物は、A) 成分のポリオレフィン系樹脂またはゴム、B) 成分のアイオノマー樹脂、C) 成分の炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体とから成る重合体成分(I)、D) 成分の該官能基を含有するポリオレフィン系樹脂またはゴムを含む重合体成分(II)、(III) 成分の難燃剤、所望により(IV) 成分の赤リン、および、必要に応じて配合される添加剤からなる耐熱性に優れる架橋性高難燃組成物であり、A) 成分のポリオレフィン系樹脂またはゴムは、加工性、可撓性、耐摩耗性、耐熱性、機械的強度を高める役割を有する。B) 成分のアイオノマー樹脂は、難燃性、可撓性、機械的強度を高める役割を有する。C) 成分の炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体は、難燃剤の受容量を増大させるとともに、架橋効率がよく、機械的強度を低下させることなく難燃効果を高める役割を有する。D) 成分の官能基を有するポリオレフィン系樹脂またはゴムを含む重合体成分(II)は、前記A)、B)、C) 成分の樹脂と(III) 成分の難燃剤とのカップリング効果を有し、樹脂相互の相溶性を高め、機械的強度、耐摩耗性、耐熱性および加工性を向上させるとともに、燃焼時のチャー(炭化層)形成による耐ドリップ性を向上させる役割を有する。(III) 成分の難燃剤は難燃性を付与するものであり、難燃剤として無機系難燃剤を使用すると、燃焼した時にハロゲンガスなどの有毒ガスの発生がないノンハロゲン系難燃性架橋物を提供することができる。(IV) 成分の赤リンは、さらに高度の難燃性を達成させる役割をはたす。

【0066】また、本発明の要旨を逸脱しない範囲で有機フィラー、酸化防止剤、滑剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、核剤等を添加してもよい。

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【使用樹脂及び材料】

(I) 重合体成分

A) 成分

16

A-1: HDPE [日石スタフレンE-807(F)、商品名、日本石油化学(株)製、MFR=0.6g/10min. 密度=0.950g/cm³]

A-2: PP [日石ポリプロピレン620G、商品名、日本石油化学(株)製、MFR=1.5g/10min. 密度=0.900g/cm³]

A-3: エチレン-アクリル酸エチル共重合体(以下EAと称する) [EA含量=10wt%、MFR=0.4g/10min.]

10 A-4: エチレン-酢酸ビニル共重合体(以下EVAと称する) [VA含量=10wt%、MFR=1.0g/10mln.]

A-5: VLDPE [日石ソフトレックスD9010、商品名、日本石油化学(株)製、MFR=1.0g/10min. 密度=0.900g/cm³]

A-6: LDPE [日石リニレックスAF2380、商品名、日本石油化学(株)製、MFR=1.0g/10min. 密度=0.921g/cm³]

【0068】B) 成分

20 B-1: アイオノマー [エチレン含有量90wt%、メタクリル酸含有量10wt%、金属イオンZn、中和度72%、MFR=1.0g/10min.]

B-2: アイオノマー [エチレン含有量85wt%、メタクリル酸含有量15wt%、金属イオンMg、中和度50%、MFR=1.0g/10min.]

【0069】C) 成分

C-1: エチレン-メタクリル酸アリル共重合体(以下E-AMAと称する) [AMA含量=1.0wt%、MFR=1.0g/10min.]

30 C-2: エチレン-メタクリル酸ビニル共重合体(以下E-VMAと称する) [VMA含量=1.0wt%、MFR=1.0g/10min.]

C-3: エチレン-メタクリル酸アリル-アクリル酸エチル共重合体(以下E-EA-AMAと称す) [AMA含量=1.0wt%、EA含量=10wt%、MFR=0.4g/10min.]

C-4: エチレン-メタクリル酸ビニル-アクリル酸エチル共重合体(以下E-EA-VMAと称する) [VMA含量=1.0wt%、EA含量=10wt%、MFR=0.4g/10min.]

40 【0070】(I) 重合体成分

D) 成分

D-1: 無水マレイン酸変性エチレン-ブテン-1共重合体(以下MAN-LDPEと称す) [MFR=1.2g/10min. 密度=0.92g/cm³、無水マレイン酸=0.1wt%]

D-2: エチレン-グリシルメタクリレート共重合体(E-GMAと略す) [MFR=4.0g/10min. 密度=0.935g/cm³、グリシルメタクリレート=1.50wt%]

50

17

D-3: オキサゾリン変性エチレン-ブテンー1共重合体
(オキサゾリン化LLと称す) [MFR = 3.0 g/10mi
n. 密度 = 0.930 g/cm³、オキサゾリン = 0.2
wt %]

【0071】(III) 成分

E-1: 水酸化マグネシウム [商品名: キスマ5J 協和
化学(株)] [Mg(OH)₂と略す]

E-2: 水酸化アルミニウム [商品名: ハイジライト42
M 日本軽金属(株)製] [Al(OH)₃と略す]

【0072】(IV) 成分

赤リン [商品名: ヒシガード 日本化学工業(株)製]

【0073】(試験法)

(1) 引張試験 (YTS)、(UTS) 及び伸び (UEL) (%)

厚さ1mmのシートから3号ダンベルで打ち抜いた試験片で、テンションを用いて引張速度200 mm/min. の速度で測定した。

(2) 酸素指数 (OI)

JIS K7201に準拠して行った。

(3) 耐摩耗性試験

テーパー式摩耗試験機を用い、摩耗輪H-22、荷重1 Kg、1000回転で試験後、重量減少を測定した。

(4) ゲル分率

ジクミルバーオキサイド [商品名: バークミルD、日本
油脂(株)製] 2.0%、チオビス [商品名: ノクラッ
ク300、大内新興(株)製] 0.2%とA) B) C)
成分とを120℃のロールで練り込み、160℃のプレ
ス成形機で30分間熱架橋した試料を35~20メッシ

18

ュ以内に粉碎し、キシレンで120℃、10時間抽出した残率を求めた。

$$\text{ゲル分率} = \frac{\text{抽出後の試料重量}}{\text{抽出前の試料重量}} \times 100$$

(5) 耐熱性 (加熱変形率)

JIS C3005に準拠して行った。温度120℃、1Kgの荷重により測定した。

【0074】(実施例1) 表1に示す配合の組成物をドライブレンドした後、50mmの押出機を用い樹脂温度200℃で溶融混練し、ペレタイズした。さらに180℃、圧力100kg/cm²、時間5分でプレス成形して試料を作成し、試験に供した。試験結果を表1に示す。試験項目はMFR、引張強度、伸び、酸素指数、耐摩耗性、ゲル分率、耐熱性(加熱変形率)などを測定した(ただし、ゲル分率については難燃剤を配合しないで測定した)。

【0075】(実施例2~15) 表1に示す配合の組成物を実施例1と同様にして成形して試料を作成し、試験に供した。実施例1と同様にして試験した結果を表1にあわせて示す。

【0076】(比較例1~4) 表1に示す配合の組成物を実施例1と同様にして成形して試料を作成し、試験に供した。実施例1と同様にして試験した結果を表1にあわせて示す。

【0077】

【表1】

	実施例														比較					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4
(I) 重合体成分																				
(A) (wt %)																				
A-5 VL DPE	10	20	20	30	30	40	40	50	60	70	80	90	100	100	100	100	0	10	20	
A-8 LL DPE																				
(B)																				
B-1 14/7-	10	10	20	20	30	30	40	40	50	60	70	80	90	100	100	100	10	10	20	
B-2 14/7-																				
(C)																				
C-4 E-EA-YMA																				
C-3 E-EN-AMA	80	70	60	50	40	30	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	80	60
(II) 重合体成分																				
(D) (wt %)																				
D-1 Mn-LDPE (10 ⁻⁶ g当量)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
D-2 E-CPA (10 ⁻⁵ g当量)																				
D-3 フタリジ化LL (10 ⁻⁶ g当量)																				
(III) 成分																				
(E) (wt %)																				
E-1 Mg(OH) ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
E-2 Al(OH) ₃																				
(IV) 成分																				
赤リン (wt %)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MFR (g/10min)	0.21	0.20	0.18	0.16	0.14	0.10	0.11	0.12	0.14	0.17	0.20	0.16	0.14	0.15	0.14	0.11	0.20	0.01	0.35	0.05
YTS (kg/cm ²)	130	130	125	127	131	130	130	128	125	123	125	130	131	129	130	135	136	125	136	
UTS (kg/cm ²)	129	129	131	130	127	126	120	128	131	127	129	121	123	120	118	95	90	125	85	
UEL (%)	490	450	430	410	390	380	400	430	400	430	420	400	410	340	340	100	90	450	80	
O I	30	30	29	29	30	30	29	30	30	30	30	30	30	45	45	46	46	25	19	35
ゲル分率 (%)	92	81	80	79	72	64	54	57	60	62	61	67	66	69	61	30	40	90	70	
加熱变形率 (%)	4.2	4.5	5.0	6.6	6.1	6.5	7.4	7.0	6.9	7.0	7.2	6.8	6.5	7.2	7.0	12.0	8.5	4.4	6.5	
耐摩耗性 (mg)	51	52	55	60	62	62	71	70	69	55	66	65	70	75	135	95	65	85		

【0078】(実施例16～30)表2に示す配合の組成物を実施例1と同様にして成形して試料を作成し、試験に供した。実施例1と同様にして試験した結果を表2に示す。

【0079】(比較例5～7)表2に示す配合の組成物

を実施例1と同様にして成形して試料を作成し、試験に供した。実施例1と同様にして試験した結果を表2にあわせて示す。

【0080】

【表2】

	実施例												比較例					
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	5	6	7
(I) 重合体成分																		
(A) (wt%)	10	20	20	30	30	40	40	50	60	70	80	30	20	20	10	10	20	
A-3 EVA																		
(B)	10	10	20	20	30	30	40	40	50	60	70	80	70	80	0	10	20	
B-1 γ -MMA																		
B-2 γ -MMA																		
(C)																		
C-1 E-AMMA	80	70	60	50	40	30	20	10	10	10	10	20	20	10	10	0	30	60
C-2 E-AMMA																		
(II) 重合体成分																		
(D) (wt% 部)																		
D-1 Mn-LDPE (10^{-5} g当量)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
D-2 (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2) (9.2)																		
D-3 γ -MMA (10^{-5} g当量)																		
D-4 E-GMA (10^{-5} g当量)																		
(III) 成分																		
(E) (wt% 部)																		
E-1 Mg(OH) ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	20	250
E-2 Al(OH) ₃																		
(IV) 成分																		
赤りん (wt% 部)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MFR (g/10min)	0.25	0.22	0.20	0.14	0.14	0.13	0.10	0.13	0.15	0.19	0.21	0.17	0.16	0.15	0.10	0.23	0.25	0.04
YTS (kg/cm ²)	134	134	132	130	131	131	128	126	122	122	120	131	130	129	127	135	135	135
UTS (kg/cm ²)	128	127	130	128	125	125	127	127	128	128	130	120	123	118	115	130	128	66
UEL (%)	500	470	440	450	430	400	370	410	400	400	420	380	370	370	350	500	400	80
OI	29	30	30	30	29	29	30	30	30	30	30	44	46	44	45	26	19	36
ゲル分率 (%)	90	82	81	80	70	67	57	55	59	60	67	68	67	57	60	32	32	69
加熱変形率 (%)	4.3	4.4	4.9	5.6	6.0	6.3	7.7	7.5	7.9	7.8	8.0	6.7	6.6	6.5	6.9	20.0	4.5	6.8
耐摩耗性 (%)	50	50	52	59	69	70	75	77	78	72	75	64	63	72	76	150	53	90

【0081】(実施例31~45)表3に示す配合の組成物を実施例1と同様にして成形して試料を作成し、試験に供した。実施例1と同様にして試験した結果を表3に示す。

【0082】(比較例8~10)表3に示す配合の組成

物を実施例1と同様にして成形して試料を作成し、試験に供した。実施例1と同様にして試験した結果を表3にあわせて示す。

【0083】

【表3】

	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	8	9	10	比較例
(I) 重合体成分																			
(A) (wt %)																			
A-1 HDPE	10	20	20	30	30	40	40	50	60	70	80	30	20	20	10	100	10	20	
A-2 PP																			
(B)																			
B-1 イソノマー	10	10	20	20	30	30	40	40	50	60	70	80	0	10	20				
B-2 イソノマー																			
(C)																			
C-3 E-EA-ANA	80	70	60	50	40	30	20	10	10	10	10	20	20	10	10	0	80	60	
C-4 E-EA-VNA																			
(II) 重合体成分																			
(D) (wt %)																			
D-1 Mn-LDPE (10 ⁻⁶ g当量)	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
D-2 E-GMA (10 ⁻⁶ g当量)																			
D-3 フタル酸MIL (10 ⁻⁷ g当量)																			
(III) 成分																			
(E) (wt %)																			
E-1 Mg(OH) ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	250	
E-2 Al(OH) ₃																			
(IV) 成分																			
赤リン (wt %)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MFR (g/10min)	0.22	0.20	0.18	0.16	0.15	0.12	0.12	0.10	0.13	0.18	0.22	0.15	0.12	0.16	0.19	0.20	0.24	0.03	
YTS (kg/cm ²)	131	129	124	128	130	128	131	129	127	125	128	131	130	128	131	137	130	135	
UTS (kg/cm ²)	127	125	125	132	127	127	122	124	130	126	127	122	125	119	119	113	127	83	
UEL (%)	470	440	400	410	370	380	400	420	410	450	400	380	400	380	400	360	410	80	
0.1	29	30	30	29	29	30	30	30	30	30	30	44	44	45	45	22	19	36	
ケル分割率 (%)	90	80	79	80	70	66	57	55	62	63	60	65	67	60	60	36	90	70	
加熱変形率 (%)	4.0	4.3	5.1	5.4	6.0	6.4	7.3	6.9	7.1	7.1	7.0	6.4	7.3	7.2	7.2	21.0	4.4	6.5	
耐燃性 (m)	50	55	59	60	63	70	72	70	66	68	64	67	72	74	74	140	50	85	

【0084】

【発明の効果】 上述のように、本発明は、A) 成分のポリオレフィン系樹脂またはゴム、B) 成分のアイオノマー樹脂、C) 成分の炭素-炭素不飽和結合を有するエチレン共重合体から成る重合体成分(I)、D) 成分の特定量の官能基を有するポリオレフィン系樹脂またはゴムから成る重合体成分(II)、(III) 成分の難燃剤、更に高度の難燃性を付与する場合は(IV) 赤リン、あるいは更に必要に応じて各種の添加剤を配合して

50

得られる耐熱性および架橋性に優れる高難燃組成物を提供するものであり、高度の難燃性を有するとともに、

(I) 成分の難燃剤として無機系難燃剤を用いた場合は燃焼時にハロゲンガスなどの有毒ガスの発生がなく、耐摩耗性および耐熱性に優れ、かつ安全性、可撓性、加工性、機械的特性、耐薬品性、電気的特性などにも優れているので、フィルム、シート、パイプ等の押出成形品あるいは射出成形品等の成形用途向けや、電線、ケーブル向け等として利用され、繊維、電気、電子、自

25

動車、船舶、航空機、建築、土木等の諸分野で活用され

26

るものであり、産業上の利用価値が高い。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/003964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J7/00, C08L9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J7/00, C08L9/00-9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-179675 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 18 July, 1995 (18.07.95), Column 1, lines 2 to 22; column 4, lines 44 to 48; column 5, lines 5 to 12; column 14, line 41 to column 15, line 4 (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 April, 2004 (14.04.04)

Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.